



纳米科学与技术

金刚石膜制备与应用

上卷

吕反修 主编



纳米科学与技术

金刚石膜制备与应用

上 卷

吕反修 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书比较全面、系统、深入地论述了化学气相沉积(CVD)金刚石膜的制备、组织结构和性能表征,金刚石膜化学气相沉积理论,以及在电学(电子学)、热学、光学、声学、电化学、力学等领域的应用,在高超声速、外太空、核和极端摩擦磨损环境下众多高新技术应用研究进展和市场前景。本书分六篇,共29章,第一篇,金刚石膜的制备;第二篇,金刚石膜组织结构和性能表征;第三篇,金刚石膜沉积理论;第四篇,金刚石膜的应用;第五篇,纳米金刚石膜制备与应用;第六篇,金刚石相关材料。

本书可供相关专业大专院校师生,研究院所以及相关领域企业的管理及应用与研发人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

金刚石膜制备与应用. 上卷/吕凤修主编. —北京:科学出版社,2014.8
(纳米科学与技术/白春礼主编)

ISBN 7-03-041822-7

I. ①金… II. ①吕… III. ①类金刚石膜-研究 IV. ①TB43

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第206443号

丛书策划:杨 震 / 责任编辑:顾英利 唐保军

责任校对:赵桂芬 邹慧卿 / 责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2014年8月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014年8月第一次印刷 印张:50 插页:2

字数:1 020 000

定价:198.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

《金刚石膜制备与应用》编辑委员会

(按姓氏笔画排序)

主任委员	吕反修				
副主任委员	王林军	代明江	孙方宏	李成明	李红东
	杨保和	顾长志			
顾问委员	李国华	金曾孙	张志明	侯立	夏义本
	唐伟忠				
委员	王强	王蓉	王启亮	王林军	王宗利
	王继刚	韦春贝	石倩	代明江	白亦真
	玄真武	成绍恒	吕反修	吕宪义	刘杰
	刘维	刘金龙	刘钧松	刘墨宁	孙方宏
	李彬	李云龙	李成明	李红东	李红姬
	李英爱	李国华	李明吉	李俊杰	李翠平
	杨保和	汪琳	张志明	张海燕	陈广超
	陈益钢	林松盛	金曾孙	郑斯佳	胡芳
	侯立	侯惠君	姜志刚	夏义本	顾长志
	钱丽荣	徐闰	殷红	唐伟忠	黄健
	黑立富	魏俊俊			

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中，及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著，一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段，是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用，离不开知识的传播：我们从事科学研究，得到了“数据”（论文），这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析，使之形成体系并付诸实践，才变成“知识”。信息和知识如果不能交流，就没有用处，所以需要“传播”（出版），这样才能被更多的人“应用”，被更有效地应用，被更准确地应用，知识才能产生更大的社会效益，国家才能在越来越高的水平上发展。所以，数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展，这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中，知识的传播，无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪，我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面，已经大大地落后于科技发达国家，其中的原因有许多，我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同：中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识，将其变成具有系统性的知识结构。所以，很多学科领域的第一本原创性“教科书”，大都来自欧美国家。当然，真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力，更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一，其对经济和社会发展所产生的潜在影响，已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）会刊在 2006 年 12 月评论：“现在的发达国家如果不发展纳米科技，今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此，世界各国，尤其是科技强国，都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技，给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前，各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国，纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此，国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》，力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性，全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标，将涵盖纳米科学技术的所有领域，全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识；并长期组织专家撰写、编辑

出版下去,为我国纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

金刚石具有极其优异的电学(电子学)、光学、热学、力学、声学、电化学性能,是一种典型的多功能超极限材料,在众多高新技术领域均有极佳的应用前景。但是大尺寸高质量天然金刚石极其稀少,而高温高压合成的金刚石大多以金刚石颗粒(粉末)形式出现,无法满足高技术应用要求。化学气相沉积(CVD)金刚石膜的出现展现了可以实现金刚石在诸多高新技术领域应用的可能性,因此在20世纪80年代中期曾引发一度席卷全球的“金刚石热”(Diamond Fever)。至今已有30余年的历史。其间,虽然因大面积金刚石异质外延一直未能取得突破性进展,加之金刚石n型掺杂不尽如人意,以及金刚石膜制备和加工成本过高等原因,金刚石相继受到同属碳材料家族(以及相关宽禁带半导体)的GaN、SiC、富勒烯、碳纳米管及新近出现的石墨烯等材料的冲击,但相关的研究一直未停,并不断有新的研究热点涌现。早在90年代,随着金刚石膜工业化制备技术的出现,金刚石膜产业开始萌生。金刚石膜工具(摩擦磨损)、金刚石热沉、光学窗口、各种金刚石膜基探测器和传感器、金刚石膜电极(电化学应用)、金刚石抗辐射电子器件、声表面波器件,以及金刚石膜扬声器等一系列高新技术产品随之进入了市场。随后由于在纳米(超纳米)金刚石膜及大尺寸CVD金刚石单晶等方面的显著进展,又重新激活了CVD金刚石膜的研究热潮。强力推动了其在微机电系统(MEMS)、生物医学应用、电化学应用、金刚石探测器和传感器、金刚石主动半导体器件及在量子计算等方面的研究进展。金刚石膜作为多功能超极限材料的潜能,也在诸如超声速和高超声速导弹窗口(头罩)、用于外太空探测和核技术的高性能辐射(粒子)探测器、核聚变堆的高功率微波窗口,以及欧洲强子对撞机束流监测、惯性约束激光核聚变靶丸等重大军事和科学实验装置的成功应用得到证实。

我国金刚石膜研究从一开始就得到国家“863”计划和国家自然科学基金的持续资助,在“八五”和“九五”期间曾设立重大关键技术项目,“十五”期间曾列入国防关键材料专项,“十一五”期间开始在军工及民口配套项目出现。在“十二五”期间,由于新的工程应用需求把许多关键材料的应用环境推到了依靠传统材料根本无法胜任的地步,因此航空、航天、电子等部门,以及一些国家重大科学(与工程)项目都相继提出对金刚石膜的应用需求。我国从21世纪初就已开始出现

CVD 金刚石膜产业,目前的产品已经涵盖工具级、热沉级和光学级金刚石自支撑膜和金刚石薄膜涂层硬质合金工具和模具。部分产品已远销欧美。呈现了良好的发展势头。

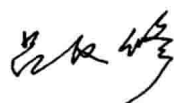
但是,30 余年来,国内一直没有出版过比较全面介绍 CVD 金刚石膜的书籍。国外虽曾出版过一些比较全面的论著,但出版日期大多比较久远,许多内容已不能很好地反映此领域的真实面貌和发展趋势。本书的宗旨是试图提供一部基本上能够“全面、准确、深入”反映国内外 CVD 金刚石膜及其相关材料制备、表征与应用研究现状和发展趋势的参考书籍。借以满足国内 CVD 金刚石膜和相关材料研究人员、大专院校师生、研究院所及应用部门和企业界人士的需求。为此本书邀请了国内在此领域的主要研究单位的 50 余名老、中、青三代专家学者参与本书的撰写,以尽可能达到“全面、准确、深入”的目标。

本书内容以晶态金刚石膜为主,包括微米金刚石膜(MCD)、纳米金刚石膜(NCD)、超纳米金刚石膜(UNCD)和 CVD 金刚石单晶(SCD)。类金刚石膜(DLC)、立方氮化硼(c-BN)、氮化碳(C_3N_4 和 CN_x)、富勒烯、碳纳米管和石墨烯等因与金刚石的结构和性质相似,或因与金刚石同属一个碳家族,因此也包括在本书内容之中。爆轰法纳米金刚石因以颗粒(粉末)形式存在,制备方法与 CVD 无关,且近年来已有大篇幅专著出版,因此没有包括在内。

本书分六篇,共 29 章。第一篇,金刚石膜的制备;第二篇,金刚石膜组织结构和性能表征;第三篇,金刚石膜沉积理论;第四篇,金刚石膜的应用;第五篇,纳米金刚石膜制备与应用;第六篇,金刚石相关材料。本书第 1 章可以看成是本书的“导读”,希望读者通过该章的阅读能够获得一个有关 CVD 金刚石膜及相关材料的初步,但比较完整的印象,并迅速找到对本书感兴趣的章节。在本书的编写过程中,各参编单位作者在尽可能准确地反映国外相关领域的研究进展的同时,也比较客观地介绍了国内和本单位的研究进展。这也是本书的一大特色。尽管总体上来讲我国在 CVD 金刚石膜研究与应用上与国外先进水平有较大的差距,但并非一无是处。在直流电弧等离子体喷射(DC arc plasma jet) CVD、热丝 CVD、热阴极等离子体 CVD 等金刚石膜制备技术方面,以及在金刚石自支撑膜、金刚石膜涂层硬质合金深孔模具、类金刚石膜的工业化生产及市场竞争方面,都有我国的特色和地位。在微波等离子体 CVD 设备和工艺,金刚石膜的电子学应用、电化学应用、声学应用,关于金刚石纳米锥、金刚石纳米线和金刚石膜超导性质与金刚石膜晶界对电学性能的影响等方面的基础研究也在近年来取得了长足进步。所有这些,都在本书中得到了比较客观的反映,无疑会对国内

CVD 金刚石膜及相关材料领域研究者，特别是对国内相关应用部门，规划管理部门和公司、企业有所裨益。

希望本书的出版能对我国 CVD 金刚石膜及其相关材料的研究与应用起到推进作用。



2014 年 7 月 26 日

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第一篇 金刚石膜的制备

第 1 章 化学气相沉积金刚石膜概论	3
1.1 引言	3
1.2 化学气相沉积金刚石膜类型和沉积机理简介	7
1.2.1 化学气相沉积金刚石膜的类型	7
1.2.2 化学气相沉积金刚石膜的机理简介	8
1.3 金刚石膜制备方法简介	10
1.3.1 概述	10
1.3.2 热丝 CVD	12
1.3.3 微波等离子体 CVD	13
1.3.4 直流电弧等离子体喷射 CVD	14
1.3.5 热阴极等离子体 CVD	16
1.3.6 燃烧火焰沉积	17
1.3.7 激光诱导等离子体 CVD	19
1.3.8 其他制备方法简介	22
1.4 微米晶金刚石膜	24
1.4.1 概述	24
1.4.2 沉积气氛	25
1.4.3 衬底	26
1.4.4 形核	29
1.4.5 生长形貌及其控制	32
1.4.6 生长速率与质量	34
1.4.7 金刚石自支撑膜	36
1.4.8 工具级金刚石自支撑膜	37
1.4.9 光学级金刚石自支撑膜	38
1.4.10 热沉级金刚石自支撑膜	40
1.4.11 电子级(探测器级)金刚石自支撑膜	40

1.4.12	金刚石薄膜	41
1.4.13	金刚石薄膜与衬底的结合力	42
1.4.14	金刚石膜工具涂层	42
1.4.15	金刚石薄膜光学涂层	43
1.4.16	电子学应用金刚石薄膜	43
1.4.17	金刚石膜热学应用	44
1.4.18	硼掺杂金刚石膜电极	44
1.4.19	金刚石膜声表面波器件	44
1.5	纳米晶金刚石膜和超纳米晶金刚石膜	45
1.6	CVD 金刚石单晶	46
1.7	CVD 金刚石膜的晶粒尺寸: 从零到无穷大	48
1.8	碳家族	49
	参考文献	51
第2章	热丝 CVD	62
2.1	引言	62
2.2	HFCVD 概述	62
2.2.1	HFCVD 基本原理	62
2.2.2	HFCVD 的特点及主要生长技术工艺参数	63
2.3	HFCVD 金刚石膜沉积过程中的化学反应	66
2.3.1	原子氢的主要作用	68
2.3.2	原子氢的湮灭和复合	76
2.3.3	气相碳化学过程	76
2.3.4	能量、质量和动量传输	78
2.4	HFCVD 系统的设计	80
2.4.1	灯丝材料选择及灯丝的碳化动力学过程	80
2.4.2	热丝系统设计要素	82
2.5	电子辅助 HFCVD	87
2.5.1	直流负偏压	88
2.5.2	直流正偏压	88
2.6	HFCVD 金刚石膜沉积技术	89
2.6.1	HFCVD 金刚石膜沉积技术的基本工艺参数及其优化	89
2.6.2	金刚石膜涂层	94
2.6.3	金刚石厚膜	107
2.6.4	CVD 金刚石掺杂和电化学电极	111
2.6.5	纳米晶金刚石膜和超纳米晶金刚石膜	113

2.6.6 大面积金刚石膜沉积	113
2.7 HFCVD 金刚石膜沉积技术工业化	114
2.7.1 工业化金刚石涂层技术和设备	115
2.7.2 金刚石厚膜沉积设备	117
2.7.3 HFCVD 金刚石膜的市场应用	118
2.8 结语	130
参考文献	130
第 3 章 微波等离子体 CVD 金刚石膜沉积技术	136
3.1 引言	136
3.2 微波激励下气体的放电现象	137
3.3 MPCVD 金刚石膜沉积装置	140
3.3.1 石英管式 MPCVD 金刚石膜沉积装置	140
3.3.2 石英钟罩式 MPCVD 金刚石膜沉积装置	141
3.3.3 圆柱谐振腔式 MPCVD 金刚石膜沉积装置	143
3.3.4 环形天线式 MPCVD 金刚石膜沉积装置	144
3.3.5 椭球谐振腔式 MPCVD 金刚石膜沉积装置	145
3.4 915MHz 频率的 MPCVD 金刚石膜沉积装置	147
3.5 几种其他类型的 MPCVD 金刚石膜沉积装置	149
3.5.1 利用毫米波实现激励的 MPCVD 金刚石膜沉积装置	149
3.5.2 电子回旋共振 MPCVD 金刚石膜沉积装置	150
3.5.3 微波等离子体喷射 MPCVD 金刚石膜沉积装置	152
3.5.4 线形 MPCVD 金刚石膜沉积装置	153
3.5.5 iplas 型 MPCVD 金刚石膜沉积装置	154
3.6 我国 MPCVD 金刚石膜沉积装置技术的发展历史与现状	156
3.7 MPCVD 金刚石膜沉积装置的模拟	159
3.7.1 MPCVD 金刚石膜沉积装置中微波电场的分布模式	160
3.7.2 等离子体对 MPCVD 金刚石膜沉积装置中微波电场分布的影响	164
3.7.3 MPCVD 金刚石膜沉积装置的模拟	167
3.8 MPCVD 金刚石膜沉积技术的应用与展望	171
参考文献	174
第 4 章 直流电弧等离子体喷射 CVD	180
4.1 引言	180
4.2 直流电弧等离子体喷射 CVD 的原理	181
4.2.1 直流电弧等离子体喷射 CVD 实验装置	181
4.2.2 等离子体炬内部的放电过程	183

4.2.3	气体流动和能量转换	185
4.2.4	直流电弧等离子体喷射 CVD 金刚石膜沉积概述	189
4.2.5	直流电弧等离子体喷射系统设计中应考虑的技术问题	193
4.3	历史回顾: 直流电弧等离子体喷射大面积、高质量、高速率金刚石膜沉积	199
4.3.1	直流电弧等离子体喷射气体流动和温度分布的均匀性	199
4.3.2	直流电弧等离子体喷射大面积、高质量、高速率金刚石膜沉积研究回顾	199
4.4	旋转电弧气体循环高功率直流电弧等离子体喷射	203
4.4.1	高功率旋转电弧直流电弧等离子体喷射的原理	203
4.4.2	气体循环原理	204
4.4.3	高功率气体循环旋转电弧直流电弧等离子体喷射	205
4.5	高功率旋转电弧气体循环直流电弧等离子体喷射金刚石自支撑膜沉积及其性能	207
4.5.1	高功率旋转电弧气体循环直流电弧等离子体喷射金刚石膜沉积	207
4.5.2	旋转电弧气体循环直流电弧等离子体喷射制备的金刚石膜材料性能	209
4.6	工业应用	214
4.6.1	应用研究	214
4.6.2	直流电弧等离子体喷射金刚石膜沉积经济性分析	220
4.6.3	工业化应用	222
4.7	结语	225
	参考文献	226
第 5 章	其他制备方法	235
5.1	直流热阴极等离子体 CVD 法	235
5.1.1	常规辉光气体放电特性	235
5.1.2	直流热阴极辉光放电特性	237
5.1.3	热阴极辉光放电阴极材料	249
5.1.4	装置设计及金刚石膜制备	255
5.1.5	金刚石膜的生长特性和性质	261
5.2	燃烧火焰法	265
5.3	电子回旋共振微波 CVD 法	266
5.4	射频放电 CVD 法	267
5.5	激光 CVD 法	269
	参考文献	269

第 6 章 金刚石膜外延生长	271
6.1 同质外延生长	271
6.1.1 高速外延生长金刚石单晶	271
6.1.2 器件级金刚石外延膜	283
6.1.3 外延金刚石中的缺陷	286
6.2 异质外延生长	291
6.2.1 立方氮化硼	291
6.2.2 镍	292
6.2.3 铜	292
6.2.4 铂	293
6.2.5 铌	293
6.2.6 硅	298
参考文献	300
第 7 章 金刚石膜控制掺杂	306
7.1 引言	306
7.2 CVD 金刚石膜的离子注入掺杂技术	307
7.3 CVD 金刚石膜的生长过程掺杂技术	310
7.3.1 金刚石膜的硼掺杂	310
7.3.2 金刚石膜的氮掺杂	319
7.3.3 金刚石膜的磷掺杂	331
7.3.4 硼掺杂金刚石的氧化处理	339
7.3.5 金刚石膜的硫掺杂	341
7.3.6 金刚石膜的其他元素掺杂	342
7.4 金刚石膜的共掺杂	343
7.5 结语	346
参考文献	346

第二篇 金刚石膜组织结构和性能表征

第 8 章 金刚石膜组织结构表征方法	355
8.1 金刚石膜表面形貌表征方法	355
8.1.1 金刚石膜表面粗糙度和膜厚测试方法	355
8.1.2 金刚石膜表面形貌分析方法	360
8.2 金刚石膜组织结构表征方法	369
8.2.1 拉曼光谱	370
8.2.2 衍射分析方法	376

8.2.3	光谱分析方法	386
8.2.4	透射电镜	398
8.3	其他表征方法	408
8.3.1	二次离子质谱	408
8.3.2	电子顺磁共振	410
8.3.3	核反应分析法	412
8.4	金刚石膜膜基界面结合强度测试	414
8.4.1	拉离测试法	415
8.4.2	压痕测量法	416
8.4.3	刻痕测试法	416
8.4.4	刮剥式测量法	417
	参考文献	418
第9章	金刚石薄膜表面性能	422
9.1	氢、氧终端金刚石薄膜的结构及性能	422
9.1.1	两种终端金刚石薄膜的电学性能	422
9.1.2	两种终端金刚石薄膜表面的电子结构	425
9.1.3	两种终端金刚石薄膜导电机理	427
9.1.4	氢、氧终端金刚石薄膜的电化学性能	428
9.2	金刚石薄膜的可修饰性	429
9.2.1	金刚石表面实施化学修饰的基本策略	430
9.2.2	导入卤素	431
9.2.3	导入氨基、氰基	432
9.2.4	导入氧基(羧基、羰基)	433
9.2.5	有机(生物)分子的修饰	434
9.2.6	金刚石表面的金属粒子及金属氧化物修饰	440
9.3	金刚石薄膜修饰后的应用	442
9.3.1	电分解(电氧化法废水处理)	443
9.3.2	电合成	444
9.3.3	电容器	445
9.3.4	电分析	446
9.3.5	电流型生物传感器	448
9.4	结语	449
	参考文献	450
第10章	金刚石薄膜的电学性能	460
10.1	引言	460

10.2 金刚石薄膜的导电类型	460
10.2.1 本征导电	460
10.2.2 非本征导电	462
10.3 金刚石薄膜的导电机制	463
10.3.1 空间电荷限制传导	464
10.3.2 肖特基势垒注入	465
10.3.3 弗仑克尔-普尔传导	466
10.3.4 希尔传导	466
10.3.5 本征金刚石薄膜的传导机制	467
10.3.6 掺杂金刚石薄膜的传导机制	469
10.4 电阻(电导)率	470
10.4.1 本征金刚石薄膜	470
10.4.2 掺杂金刚石薄膜	471
10.4.3 金刚石薄膜的表面电导率	472
10.5 散射机制	475
10.5.1 声子散射	476
10.5.2 谷间散射	477
10.5.3 电离杂质散射	477
10.5.4 中性杂质散射	478
10.5.5 位错中的散射	479
10.5.6 表面和晶界	479
10.6 迁移率及漂移速度的测量	479
10.6.1 漂移运动与迁移率	479
10.6.2 金刚石薄膜中载流子迁移问题研究现状	483
10.6.3 漂移速度与电场强度的关系	487
10.6.4 载流子的俘获	489
10.6.5 电荷收集效率与电荷收集距离的关系	490
10.6.6 电荷收集效率与电场强度的关系	492
10.7 霍尔效应	493
10.7.1 霍尔效应测试原理	493
10.7.2 光霍尔测试	495
10.7.3 磷掺杂金刚石薄膜的霍尔测试	495
10.7.4 硼掺杂金刚石薄膜的霍尔测试	496
10.8 金刚石薄膜的超导电性	498
10.8.1 硼掺杂金刚石超导膜的制备与表征	500